

Молекулярная динамика и упрочнение жидкокристаллических полимеров

© Е.А. Егоров, В.В. Жиженков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: evg.egorov@mail.ioffe.ru

Обсуждается роль крупномасштабного молекулярного движения в процессах самоорганизации и упрочнения жидкокристаллических (ЖК) полимерных волокон. Показано, что эти объекты при высоких температурах могут находиться в состоянии ориентированного ЖК-расплава, в котором макромолекулы остаются распрямленными, но совершают высокочастотные изгибные движения, не выходя при этом за пределы трубки диаметром около 20 \AA . Такое крупномасштабное движение было названо квазисегментальным. В результате квазисегментального движения цепи могут за время отжига продвигаться в продольном направлении (рептировать) на значительные расстояния. Именно рептация способствует спонтанной самоорганизации и как следствие упрочнению ЖК-полимерных волокон при термообработке. Сравниваются роли квазисегментального движения жестких макромолекул и сегментального движения гибких цепей в упрочнении полимеров разных классов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32589).

1. Упрочнение полимеров обычно достигается путем создания в них такой структуры, которая обеспечивает более равномерное распределение внешней нагрузки по макромолекулам. Для гибкоцепных полимерных волокон основным способом упрочнения является ориентационная вытяжка, заключающаяся в растяжении волокон внешней силой при повышенной температуре (выше температуры стеклования) [1]. Возникающая при этом параллельная укладка цепей фиксируется при понижении температуры за счет стеклования и кристаллизации. При анализе процесса ориентационной вытяжки можно прийти к следующему заключению: внутренний порядок создает не сама растягивающая сила, но она задает энергетически выгодное преимущественное направление в системе. Выстраивание же цепей вдоль этого направления обеспечивает тепловое крупномасштабное сегментальное движение гибких макромолекул. Цепи в полимере перепутаны, и при „распутывании узлов“ участкам макромолекул приходится перемещаться и в направлениях, не совпадающих с направлением внешней силы [2]. Для эффективного упрочнения гибкоцепных полимеров важно оптимальное соотношение между скоростями растяжения и интенсивного сегментального движения. При этом существенную роль играет обнаруженный С.Н. Журковым [3] эффект „механического стеклования“ — торможение сегментального движения в поле внешней растягивающей силы. Учет этого эффекта позволяет установить количественную связь между кратностью вытяжки и скоростью растяжения гибкоцепных кристаллизующихся полимерных волокон [4]. Сегментальное движение макромолекул широко исследуется теоретически и экспериментально [5].

2. Для жесткоцепных жидкокристаллических (ЖК) полимеров, интенсивное изучение которых началось около 20 лет тому назад [6], крупномасштабное движе-

ние макромолекул также играет важную роль в структурных перестройках и упрочнении. Но в этом случае характер движения жестких ЖК-цепей (особенно не содержащих гибких фрагментов — спейсеров) существенно отличается от конформационного сегментального движения гибких макромолекул. ЖК-полимерные волокна сравнительно легко могут быть получены в ориентированном состоянии с фактором ориентации около 0.9 [7]. После специальной термической обработки (отжига) таких „исходных“ волокон их разрывная прочность может возрасти в несколько раз [8]. Отжиг — это длительный (несколько часов) прогрев волокон при повышающейся ступенями температуре. Основная, заключительная стадия отжига происходит при температуре термотропного перехода исходного волокна, т.е. в состоянии ЖК-расплава.

Высокоориентированный ЖК-расплав — особое состояние вещества. В нем макромолекулы остаются распрямленными (не стремятся свернуться в клубок, как гибкие цепи) и взаимно ориентированными, фактор ориентации практически не снижается, но фрагменты соседних макромолекул приобретают возможность перемещаться относительно друг друга. Ориентированные волокна в состоянии ЖК-расплава сохраняют форму, но имеют нулевую прочность: текут при малейшей нагрузке (под действием собственного веса). Не вызывает сомнения, что в спонтанном упрочнении ЖК-полимеров при отжиге молекулярная подвижность играет также важную роль, однако особенности крупномасштабного молекулярного движения в таком специфическом случае практически не изучались. ЖК-расплав проявляет свойства как твердого тела, так и жидкости, он сохраняет высокую структурную и динамическую анизотропию.

В низкомолекулярных термотропных жидких кристаллах переход твердое состояние—ЖК-расплав происходит

в очень узком интервале температур, т.е. представляет собой фазовый переход первого рода [9]. В ЖК-полимерах плавление растянуто по температурной шкале из-за сложной последовательности фазовых и релаксационных переходов, характерной для высокомолекулярных соединений при повышении температуры [10]. Как оказалось, цепи в полимерном ЖК-расплаве в отличие от гибких цепей могут взаимно перемещаться, оставаясь распрямленными и взаимно ориентированными. Такое перемещение приводит не к хаотизации, а, напротив, к увеличению порядка и как следствие к повышению разрывной прочности.

3. Настоящая работа отражает один из этапов систематических исследований крупномасштабного движения жестких макромолекул в ЖК-состоянии, проводимых в течение нескольких последних лет. Было показано, что для изучения такого движения может быть использован

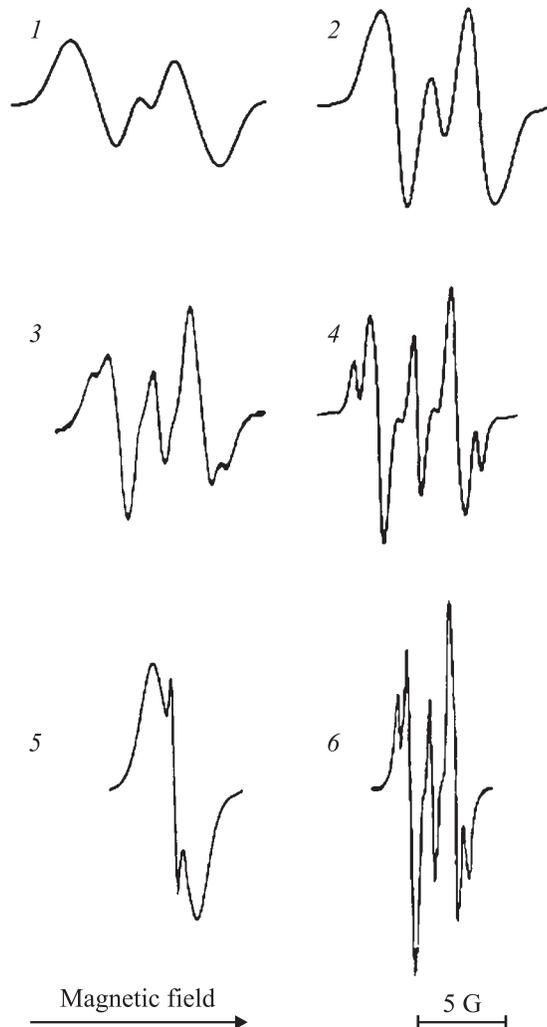


Рис. 1. ЯМР-спектры волокон Vectra (первые производные поглощения по магнитному полю) при различных температурах и углах ориентации θ относительно магнитного поля. $T, ^\circ\text{C}$: 1 — 20, 2 — 150, 3 — 250, 4–6 — 280. $\theta, ^\circ$: 1–4 — 0, 5 — 54.7 („магический“ угол [15]), 6 — 90.

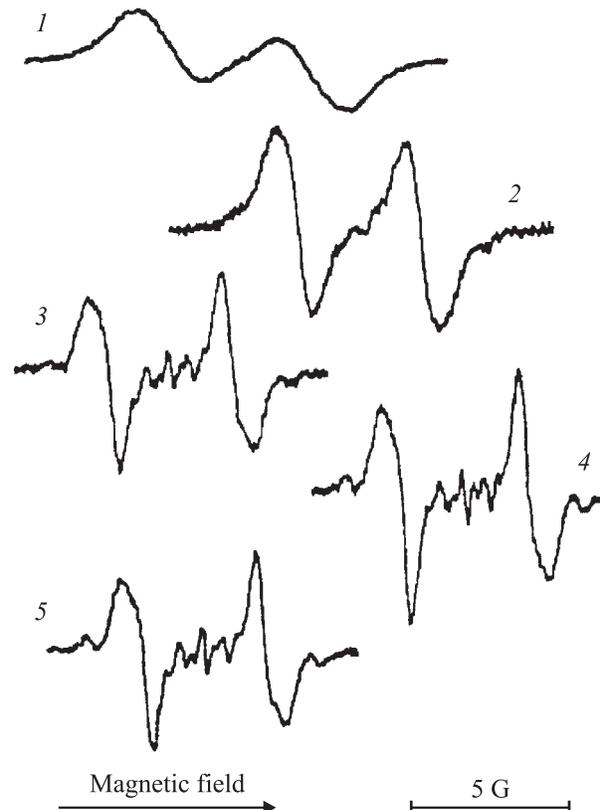


Рис. 2. ЯМР-спектры (первые производные) волокон Ultrax ($\theta = 0$). $T, ^\circ\text{C}$: 1 — 20, 2 — 210, 3 — 235, 4 — 250, 5 — 275.

метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широких линий (резонирующие ядра — протоны) [11–14]. При переходе полимера в состояние ЖК-расплава его ЯМР-спектры оставались широкими, как у твердого тела, но распадались на ряд компонент, симметрично расположенных относительно центра. Как известно, спектры расплавов гибкоцепных полимеров и других нежидкокристаллических веществ представляют собой узкую одиночную линию [15]. Тонкая структура в широком ЯМР-спектре проявляется в некотором интервале температур: от твердого состояния до полного перехода в ЖК-расплав. Характерные примеры изменения ЯМР-спектров в зависимости от температуры приведены на рис. 1 и 2 для высокоориентированных волокон двух полностью ароматических термостойких ЖК-сополиэфиров. Эти полимеры, имеющие торговые марки Vectra A950 (Hoechst-Celanese Corp.) и Ultrax 4002 (BASF), не содержат в цепи гибких спейсеров, а резонирующие ядра (протоны) в них сосредоточены только в мезогенных группах. Химические формулы этих соединений представлены на рис. 3, *a, b*.

На рис. 1, кроме того, для температуры 280°C показаны спектры, отражающие анизотропию ЖК-расплава, при разных углах θ между осью ориентации волокна и магнитным полем.

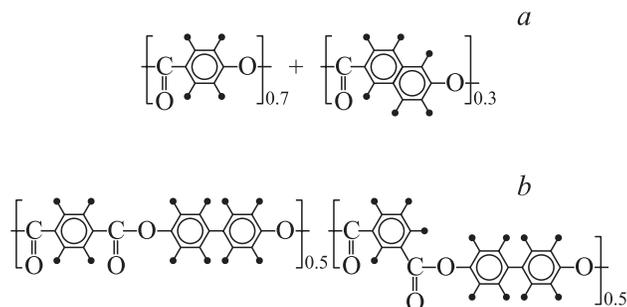


Рис. 3. Химические формулы сополиэфиров марок Vectra A950 (*a*) и Ultrax 4002 (*b*). Точками обозначены атомы водорода.

Спектры других ЖК-полимеров приводились в работе [13]. Сополиэфир Vectra оказался наиболее удобным для детального исследования движения цепей по причинам, отмеченным ранее [14]. Волокна Ultrax интересны тем, что в их ЯМР-спектрах проявляется очень мелкая структура (рис. 2), по которой можно судить об особенностях движения отдельно метафениленового звена макромолекулы в расплаве. Это дает представление о возможностях метода. Спектры, показанные на рис. 1 и 2, записаны в виде первой производной ЯМР-поглощения по магнитному полю [15], что позволяет более явно выделить тонкую структуру.

Данные о движении макромолекул в ЖК-расплаве получены на основе анализа формы спектров, а не традиционным методом расчета вторых моментов [7], так как в последнем случае была бы утрачена уникальная информация, связанная с многокомпонентной структурой спектра. Векторное магнитное диполь-дипольное взаимодействие протонов быстро затухает с расстоянием. Спектры от изолированных одиночных протонов, групп, состоящих из двух и трех протонов, при отсутствии межгруппового взаимодействия должны состоять соответственно из одной, двух и семи линий [15]. В твердом состоянии полимера межгрупповое взаимодействие велико, оно приводит к размытию тонкой структуры спектров. С переходом в состояние расплава вследствие интенсивного взаимного перемещения фрагментов цепей межгрупповой вклад в спектр резко уменьшается и взаимодействие протонов внутри групп становится доминирующим, определяющим форму спектра. Появление тонкой структуры свидетельствует о переходе полимера в ЖК-расплав. ЯМР-спектр ориентированного ЖК-расплава можно уподобить спектру гипотетического ориентированного твердого полимера, в котором отсутствует межмолекулярное магнитное взаимодействие ядер водорода, а все ориентированные цепи лишь слабо изогнуты. Эта изогнутость должна моделировать среднее во времени небольшое отклонение фрагментов от оси ориентации, связанное с конформационным движением макромолекул.

Расстояния между компонентами в спектре и их интенсивность поддаются точному расчету при заданных расстояниях между протонами в группе (данные взяты из литературы) и средних во времени ориентаций межъядерных векторов относительно магнитного поля спектрометра [16,17]. Эти средние ориентации определяются угловой амплитудой φ_0 колебаний фрагментов относительно оси волокна, т.е. высокочастотными изгибными движениями цепи. Для значительного упрощения расчета анализировались спектры, соответствующие расположению волокон вдоль магнитного поля спектрометра ($\theta = 0$). На рис. 4, *a* приведен спектр поглощения ЯМР исходных (не подвергнутых термообработке) волокон Vectra при 280°C и $\theta = 0$. Он соответствует спектру 4 на рис. 1, записанному в форме первой производной. При этой температуре полимер полностью переходит в состояние ЖК-расплава. Все девять компонент (две от пар протонов в фениленовых циклах и семь от триад в нафталиновых циклах) оказались хорошо разрешенными. Они обозначены на рис. 4, *a* вертикальными отрезками, высота отрезка пропорциональна интенсивности компоненты. Спектр поглощения ЯМР можно представить теоретически как сумму отдельных линий, каждая из которых уширена по закону Гаусса за счет остаточного межмолекулярного магнитного взаимодействия. На рис. 4, *b* в увеличенном масштабе приведена одна из компонент (любая) спектра, ее ширина δH определяется остаточным (неусредненным) межцепочечным магнитным взаимодействием, т.е. отражает интенсивность взаимного перемещения фрагментов цепей в ориентированном расплаве, а положение центра соответствует положению линии на рис. 4, *a*. Методом итераций (при варьировании φ_0) можно добиться хорошего совпадения теоретического спектра с экспериментальным; тогда по положению компонент и соотношению их интенсивностей можно сделать заключение об угловой амплитуде φ_0 быстрых колебаний фрагментов цепей

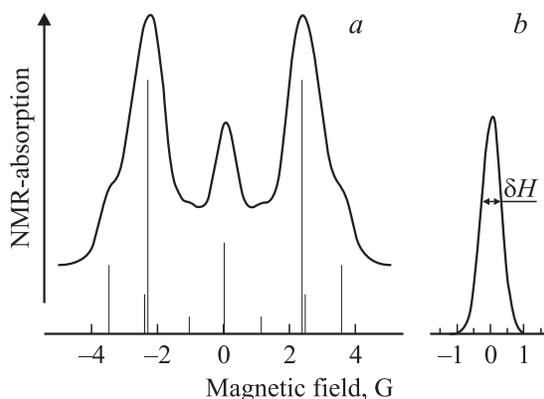


Рис. 4. *a*) Спектр поглощения ЯМР волокон Vectra (первообразный, соответствует спектру 4 на рис. 1) при 280°C, $\theta = 0$. Вертикальные линии — рассчитанные компоненты спектра. *b*) Отдельная компонента, уширенная за счет остаточного межмолекулярного магнитного взаимодействия.

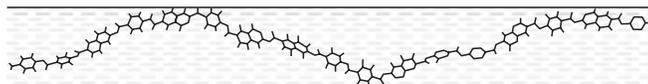


Рис. 5. Модель квазисегментального движения макромолекулы.

относительно оси ориентации. Эти колебания имеют место в плоскостях, проходящих через ось ориентации волокна. На такие хаотические высокочастотные релаксационные колебания накладываются также ротационные движения звеньев, что следует из анализа спектров, записанных при разной ориентации волокон относительно магнитного поля спектрометра [12,13]. В результате цепь движется подобно змее в трубе. Оценка показала, что φ_0 составляет не более 30° (для нафталиновых фрагментов несколько меньше, чем для фениленовых). Отсюда средняя во времени степень распрямленности цепи в расплаве (отношение расстояния между концами и контурной длине), равная среднему $\cos \varphi$, оказывается более 0.9, что указывает на действительно высокую степень ориентации макромолекул в расплаве. Тот факт, что фрагменты при движении не могут отклоняться от оси ориентации более чем на 30° , отражает пространственные ограничения конформационного движения цепей: движение можно моделировать как происходящее в пределах виртуальной нанотрубки диаметром около 20 \AA , ориентированной вдоль оси волокна (рис. 5) [14]. Такое ограниченное конформационное движение цепей было названо квазисегментальным [12,13]. Пространственные ограничения в направлениях, перпендикулярных оси ориентации, отражают ЖК-природу расплава: без внешнего воздействия в системе возникает преимущественное направление, вдоль которого могут протекать процессы самоорганизации.

4. Тот факт, что квазисегментальное движение приводит к усреднению межмолекулярного магнитного взаимодействия протонов, означает следующее: изменение конформации цепей происходит непрерывно и быстро (с характерным временем не более 10^{-5} s) [15]. Это позволяет по аналогии с гибкоцепными полимерами ставить вопрос о вероятности диффузионного проползания (рептации) макромолекул как целого вдоль оси ориентации волокна. В рептационных моделях, основанных на представлениях Эдвардса и де Женна [2,5,18,19], гибкие цепи в истинных расплавах проползают вдоль широких изогнутых в пространстве трубок, образованных шивками, узлами или другими стерическими долгоживущими препятствиями. Вследствие сегментального движения гибкой цепи в трубке могут стохастически возникать локализованные „избытки длины“ (локальные повышения плотности), которые в следующие моменты перемещаются вдоль оси изогнутой трубки в соответствии с законами статистики. Считается, что такими элементарными актами обеспечивается перенос массы,

т. е. происходит диффузия центра тяжести цепи вдоль трубки, подобно движению броуновской частицы.

Мы учли специфику нашей модели: трубка узкая, диффузия и рептационные перемещения происходят вдоль одной прямой. Квазисегментальное движение цепи может также создавать перемещающиеся области повышенной плотности. Поэтому механизм диффузии распрямленной непрерывно изгибающейся цепи вдоль трубки не должен принципиально отличаться от исследованного в работах [2,18,19]. Рассмотрим отдельную „выделенную“ цепь, подобную изображенной на рис. 5. Следуя работе [2], можно заменить реальную цепь модельной, состоящей из $N + 1$ связанных шариков радиуса a ; длины всех N звеньев цепи (расстояния между шариками) будем считать одинаковыми. Для описания диффузии такой цепи вне зависимости от формы трубки может быть использована формула (8.11) из работы [2]

$$\langle x^2 \rangle = (kT/3\pi\eta a N)t, \quad (1)$$

где $\langle x^2 \rangle$ — среднеквадратичное смещение центра тяжести „выделенной“ цепи за время t ; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура, η — эффективная вязкость „среды“, в которой движется „выделенная“ цепь.

Если бы на каждую цепь приходилась своя трубка, то плотность материала была бы на порядок меньше реальной (в теоретических моделях это часто упускается из вида). Следовательно, стенки трубки проницаемы для соседей. Будем считать, что кроме „выделенной“ цепи в трубку могут случайно проникать звенья движущихся соседних цепей; они-то и создают „среду“. Движения звеньев цепей гораздо более высокочастотные, чем движение цепи как целого. Взаимодействие фрагментов „среды“ с цепью близкоедействующее, быстро затухающее вдоль цепи. Поэтому в первом приближении отвлечемся от цепного строения „среды“ и с точки зрения сопротивления рептационному движению „выделенной“ цепи будем рассматривать „среду“ как низкомолекулярную жидкость, вязкость η которой необходимо оценить.

Согласно теории ЯМР, линия поглощения жидкости узкая, но конечная. Ее ширина δH пропорциональна отношению вязкости η к температуре T [20]. Будем считать, что эта закономерность в нашем случае выполняется для отдельных компонент спектра (рис. 4, b), ширина которых равна 0.6 G . Для ориентировочной оценки вязкости „среды“ воспользуемся приведенной в [20] экспериментальной зависимостью $\delta H = f(\eta/T)$ (см. также рис. 32 в [15]), согласно которой ширине линии $\delta H = 0.6 \text{ G}$ соответствует $\eta/T = 4.3$. Температура ЖК-расплава 553 K , откуда получаем $\eta = 2400 \text{ P}$. Эта оценка η является вполне разумной для характеристики „среды“. Чтобы воспользоваться формулой (1), допустим, что $a = 3 \text{ \AA}$ (это близко к средней величине между размерами нафталинового и фениленового циклов); молекулярная масса цепи Vectra составляет около $20\,000$, а масса „среднего“ мономерного звена равна 135 ; на один

Зависимость вероятных смещений модельной цепи от времени

t, s	$X, \text{Å}$
10^{-4}	0.6
1	62
60	480
3600	3700
18 000	8300

„мономер“ приходится два шарика, поэтому положим $N = 300$. Тогда

$$\langle x^2 \rangle = 3.8 \cdot 10^3 t [\text{Å}^2]. \quad (2)$$

$X = (\langle x^2 \rangle)^{1/2}$ часто рассматривают как характеристику среднего смещения [2], но следует иметь в виду более точный смысл этой величины: при нормальном (гауссовом) распределении за время t_i цепь может сместиться на расстояние X_i или больше с вероятностью 0.3174. В таблице приведены рассчитанные по формуле (2) вероятные смещения модельной цепи за разные промежутки времени, обусловленные тепловым квазисегментальным движением в ориентированном ЖК-расплаве. Последняя строка в таблице соответствует 5 h — среднему времени термообработки исходных волокон Vectra при высокой температуре.

Как видно, скорости репаций в молекулярном масштабе оказались довольно высокими. При термообработке исходных волокон возникший порядок фиксируется за счет образования трехмерных кристаллов, в которых интенсивное квазисегментальное движение цепей отсутствует. Согласно [21], в волокнах Vectra кристалличность при отжиге увеличивается с ~ 5 до 30%. Очевидно, что однонаправленные блуждания цепей в ориентированном расплаве способствует подстраиванию их друг к другу. Длительное время эффективной термообработки при довольно высоких скоростях репаций макромолекул можно объяснить тем, что для образования стабильного кристаллита при высокой температуре необходима встреча одновременно достаточно большого числа фрагментов макромолекул при „удачном“ их взаимном расположении (вероятность такой встречи может быть оценена). Образование кристаллитов должно уменьшать репационную подвижность цепей в объекте, что подтверждается экспериментально.

5. Введем параметр C_L , равный доле микрообластей, находящихся при данной температуре в состоянии ЖК-расплава. Из рис. 1 следует (по проявлению структуры в спектре), что квазисегментальная подвижность „размораживается“ постепенно с повышением температуры. При 150°C (спектр 2 на рис. 1) квазисегментальное движение еще „заморожено“ во всем объеме ($C_L = 0$), а при 280°C (спектр 4 на рис. 1) произошло полное „расплавление“, $C_L = 100\%$. Спектр при промежуточных температурах можно представить как сумму спектров, относящихся к этим двум крайним

состояниям, взятых с соответствующими весами, отсюда определяется величина $C_L(T)$ [22]. Зависимость C_L от температуры для исходных (не упрочненных термообработкой) волокон показана кривой *a* на рис. 6 (до 280°C). При нагреве таких волокон до более высоких температур (300°C и выше) происходит разориентация ЖК-доменов, хотя в каждом домене сохраняется ЖК-порядок [22]. Такой перегрев приводит к резкому снижению прочности. Изменение величины C_L для волокон, термически обработанных в условиях, обеспечивающих наибольшее упрочнение, представлено на рис. 6 (кривая *b*). В этом случае C_L также нарастает начиная от 150°C , но до максимальной температуры отжига (280°C) не превышает 35%: в твердом состоянии остается 65% объема, а степень кристалличности образца при этом, как отмечалось, не более 30% [21]. Следовательно, по мере роста кристалличности при отжиге квазисегментальная подвижность тормозится не только в кристаллах, но и в значительной части некристаллических микрообластей, что должно приводить к замедлению репационных перемещений цепей и в результате к затуханию процесса самоорганизации и упрочнения. Этот эффект качественно подобен влиянию „механического стеклования“ на упрочнение гибкоцепных полимеров при ориентационной вытяжке [4]. За счет процессов, спонтанно протекающих при отжиге, прочность ориентированных волокон Vectra может увеличиться с 1.3 до 2.8 GPa. Превышение температуры отжига (280°C) ведет к дальнейшему „размораживанию“ подвижности макромолекул (рис. 6, *b*), и при 330°C C_L достигает 100%: упрочненный образец (подобно исходному при 280°C) полностью переходит в состояние нематического ЖК-расплава [21], сохраняющего высокую ориентацию. Казалось бы, при этом можно ожидать

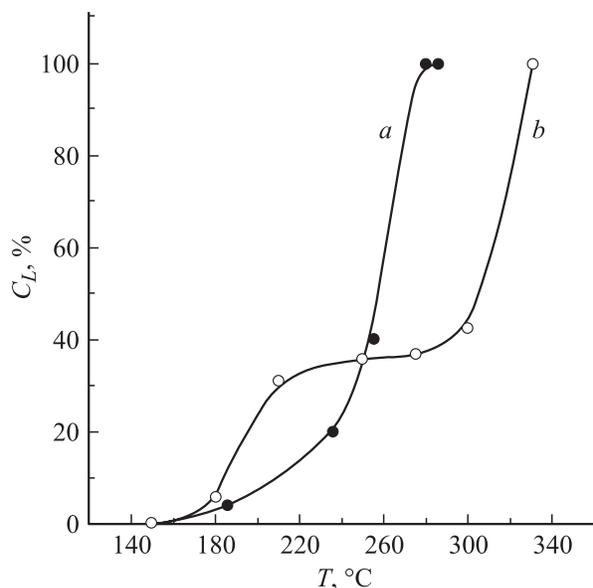


Рис. 6. „Размораживание“ квазисегментального движения исходных (*a*) и термически обработанных (*b*) волокнах Vectra.

продолжения процессов самоорганизации и упрочнения. Однако долго выдерживать волокно в таких условиях для дополнительного повышения прочности нельзя из-за активации процессов термодеструкции и разориентации доменов. При недолгом нахождении отожженного образца при 330°C заметных необратимых изменений в нем не происходит. Это интересный факт: в состоянии однородного нематического расплава образец сохраняет „память“ о своей термической предыстории. Возможный механизм такой „памяти“ обсуждается в работе [22].

В заключение следует отметить, что, несмотря на существенные различия между квазисегментальным движением жестких и истинным сегментальным движением гибких цепей, роль крупномасштабного конформационного движения в упрочнении полимеров этих разных классов идентична. Принципиальное различие заключается в том, что преимущественное направление структурных перестроек при упрочнении гибкоцепных полимеров создается и поддерживается за счет внешнего силового воздействия, тогда как в ЖК-полимерах оно определяется внутренним фактором — взаимодействием мезогенных групп [6].

Список литературы

- [1] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Надмолекулярная структура полимеров. Химия, Л. (1977). 237 с.
- [2] P. de Gennes. Scaling Concepts in Polymer Physics. Cornell University Press, Ithaca—London (1979). [П. де Жен. Идеи скейлинга в физике полимеров. Мир, М. (1982). 368 с.].
- [3] С.Н. Журков, Е.А. Егоров. ДАН СССР **152**, 5, 1155 (1963).
- [4] Е.А. Егоров, В.В. Жиженков. Высокомолекуляр. соединения А **31**, 2, 398 (1989).
- [5] Ю.Я. Готлиб, А.А. Даринский, Ю.Е. Светлов. Физическая кинетика макромолекул. Химия, Л. (1986). 272 с.
- [6] Жидкокристаллические полимеры. Сб. / Под ред. Н.А. Платэ. Химия, М. (1988). 415 с.
- [7] R.A. Allen, I.M. Ward. Polymer **32**, 20, 202 (1991).
- [8] А.В. Савицкий, А.Ю. Билибин, И.А. Горшкова. Высокомолекуляр. соединения А **34**, 8, 143 (1992).
- [9] Физический энциклопедический словарь. Сов. энциклопедия, М. (1962). Т. 2. С. 14.
- [10] Н.А. Платэ, В.Г. Куличихин, Е.М. Антипов. Высокомолекуляр. соединения А **35**, 11, 1943 (1993).
- [11] Е.А. Егоров, А.В. Савицкий, В.В. Жиженков, И.А. Горшкова. ФТТ **41**, 5, 859 (1999).
- [12] E.A. Egorov, V.V. Zhizhenkov, I.A. Gorshkova, A.V. Savitsky. Polymer **40**, 13, 3891 (1999).
- [13] Е.А. Егоров, В.В. Жиженков. Высокомолекуляр. соединения А **44**, 7, 1119 (2002).
- [14] Е.А. Егоров, В.В. Жиженков. Высокомолекуляр. соединения, Б **46**, 11, 1965 (2004).
- [15] E.R. Andrew. Nuclear Magnetic Resonance. Cambridge Univ. Press, London (1955). [Э. Эндрю. Ядерный магнитный резонанс. ИЛ, М. (1957). 299 с.]
- [16] G.E. Pake. J. Chem. Phys. **16**, 4, 327 (1948).
- [17] E.R. Andrew, R. Bersohn. J. Chem. Phys. **18**, 2, 159 (1950).

- [18] M. Doi, S.F. Edwards. The Theory of Polymer Dynamics. Claredon Press, Oxford (1986). [М. Дой, С. Эдвардс. Динамическая теория полимеров. Мир, М. (1998). 432 с.].
- [19] А.И. Маклаков, В.Д. Скирда, Н.Ф. Фаткуллин. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Изд-во Казан. ун-та, Казань (1987). 224 с.
- [20] N. Blombergen, E.M. Purcell, R.V. Pound. Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
- [21] Е.М. Антипов, С.Д. Артамонова, И.А. Волегова, Ю.К. Годовский. Высокомолекуляр. соединения А **37**, 5, 800 (1995).
- [22] Е.А. Егоров, В.В. Жиженков, И.А. Горшкова, А.В. Савицкий. Высокомолекуляр. соединения А **46**, 8, 1312 (2004).